STUDIEN ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG HELIUMFÜHRENDER MINERALIEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT

VON

HANS LANGE

AUS BERLIN

HALLE A. S.
DRUCK VON EHRHARDT KARRAS
1910

STUDIEN ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG HELIUMFÜHRENDER MINERALIEN

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT

VON

HANS LANGE

AUS BERLIN

HALLE A. S.
DRUCK VON EHRHARDT KARRAS
1910

Referent: Geh.-Rat Prof. Dr. Volhard.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0116

Einleitung.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Euxenit aus dem Sätersdal und einem roten Flufsspat aus Süd-Grönland. Daran schliefsen sich analytische Untersuchungen über die Trennung des Titans vom Zirkon, sowie vom Niob und Tantal mittels Ammoniumsalicylat; das bei der Reindarstellung des hierzu erforderlichen Zirkonmaterials erhaltene Zirkonoxychlorid gab auf Grund in der Literatur sich findender Widersprüche Veranlassung, dieses Salz einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Im März des Jahres 1895 gelang es Sir William Ramsay,[1]) Helium in dem von Nordenskjöld entdeckten Mineral Cleveït nachzuweisen. Es sind seitdem durch die Untersuchungen verschiedener Forscher eine grofse Anzahl von Mineralien, von denen die meisten Uran, Thor oder Blei enthielten, als heliumhaltig erkannt worden. Eine erhöhte Bedeutung aber erhielten alle diese Untersuchungen erst, seitdem übereinstimmend von Ramsay und Soddy[2]) einerseits

[1]) Chem. News 71, 151 (1895).

[2]) Nature 16 July 1903, p. 246. Proc. Roy. Soc. 72, 204 (1903). 73, 346 (1904).

und andererseits von CURIE und DEWAR [1]) das Helium als eines der Endprodukte radioaktiver Umwandlungen erkannt wurde. Es nehmen daher die heliumführenden, radioaktiven Mineralien ein besonderes Interesse in Anspruch. Im folgenden soll ein Beitrag zur Kenntnis solcher Mineralien geliefert werden.

I. Über einen Euxenit aus dem Sätersdal in Süd-Norwegen.

Zur Untersuchung standen mehrere Kilogramm eines Minerals der Euxenit-Polykras-Reihe aus den Granit-Pegmatitgängen von Sätersdal im südlichen Norwegen. Das Vorkommen des Minerals, das zuerst von TH. SCHEERER [2]) beschrieben wurde, ist an dieser Stelle nicht neu, so verzeichnet auch W. C. BROEGGER [3]) das Sätersdal als häufig Euxenit führend. Indessen ist eine nähere Untersuchung, speziell chemische Analyse gerade dieses Vorkommens nicht ausgeführt worden, das, wie die Bearbeitung ergab, in Bezug auf den Heliumgehalt und auf die Zusammensetzung der seltenen Erdmetalle als eines der interessantesten und kostbarsten bezeichnet werden kann.

Das Material bestand zumeist aus derben Stücken. Vereinzelte Kristallbruchstücke zeigten deutlich rhombischen Habitus mit den Flächen:

$\infty \breve{P} \infty$	∞P	$\infty P \infty$	$2P \infty$	P	$o P$
{010}	{110}	{100}	{201}	{111}	{001}

Die Kristallflächen waren matt, zum Teil mit einer rauhen Oxydationshaut überzogen, daher schlecht messbar, zum Teil mit paralleler Flächenstreifung versehen. Eine Spaltbarkeit war nicht zu bemerken. Die Oberfläche des derben Minerals hatte häufig glasige Beschaffenheit, zeigte muscheligen Bruch und war von rein samtschwarzer, glänzender Farbe, nur in ganz feinen Splittern an den Kanten

[1]) C. r. 138. 190 (1904).

[2]) Poggendorfs Annalen 40, 149 (1840).

[3]) W. C. Broegger, Die Mineralien der südnorwegischen Granit-Pegmatitgänge. I. Christiana 1906.

durchscheinend. Auffallend war der hellgelbbraune Strich. Die Härte betrug 6,5; das spezifische Gewicht wurde verhältnismäfsig niedrig zu 4,62 gefunden, was vielleicht dem überwiegenden Titangehalt und der dem hohen Glühverlust entsprechenden vorgeschrittenen Zersetzung des Minerals zuzuschreiben ist. Vor dem Lötrohr war das Mineral unschmelzbar, es zersprang in kleine Stücke. Wurde der Euxenit für sich auf Dunkelrotglut erhitzt, so zeigte sich die schon vom Fergusonit her bekannte Glimmerscheinung,[1]) d. h. die Stücke erglimmten plötzlich durch die ganze Masse. Die Farbe war hernach hellgelbbraun; die Stücke selbst

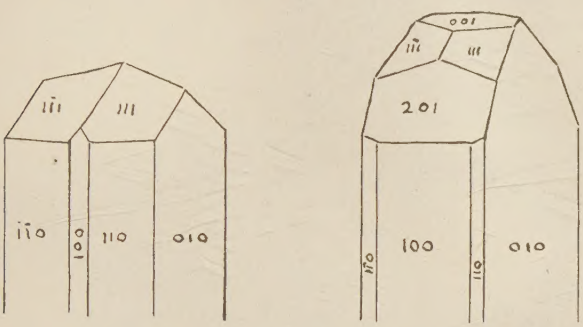


Fig. 1 und 2. Euxenit von Sätersdal.

waren stark glänzend, rissig und leicht zu zersplittern. Das spezifische Gewicht ist nach dem Erglühen auf 5,06 gestiegen. Die Annahme einer molekularen Umlagerung dürfte auch hier die Erklärung für die beschriebene Erscheinung sein.[2]) Ein Dünnschliff zwecks einer dahingehenden Untersuchung liefs sich wegen der überaus bröckeligen Natur des Materials auf keine Weise herstellen.

Die Untersuchung auf der photographischen Platte ergab eine beträchtliche Aktivität des Minerals, was seiner chemischen Zusammensetzung nach zu erwarten war.

Die Stärke der Aktivität im Verhältnis zur Joachimsthaler Pechblende oder dem ebenso stark aktiven Cleveït von Arendal verdeutlicht die Wiedergabe einer Photographie,

[1]) Des Cloiseaux und Damour. Ann. chim. phys. 3, 59 (1860).
[2]) Broegger l. c. S. 35.

die durch 48 stündige Einwirkung dieser Mineralien auf die Platte erhalten wurde (siehe Fig. 3). Ein dünner Aluminium-Blechstreifen vermag die Strahlung bedeutend aufzuhalten, wie der dunkle Streifen im linken Teile der Figur erkennen läfst.

Die erglimmten Stücke wirken stärker auf die Platte ein als das ursprüngliche Material. Aufser den aus dem

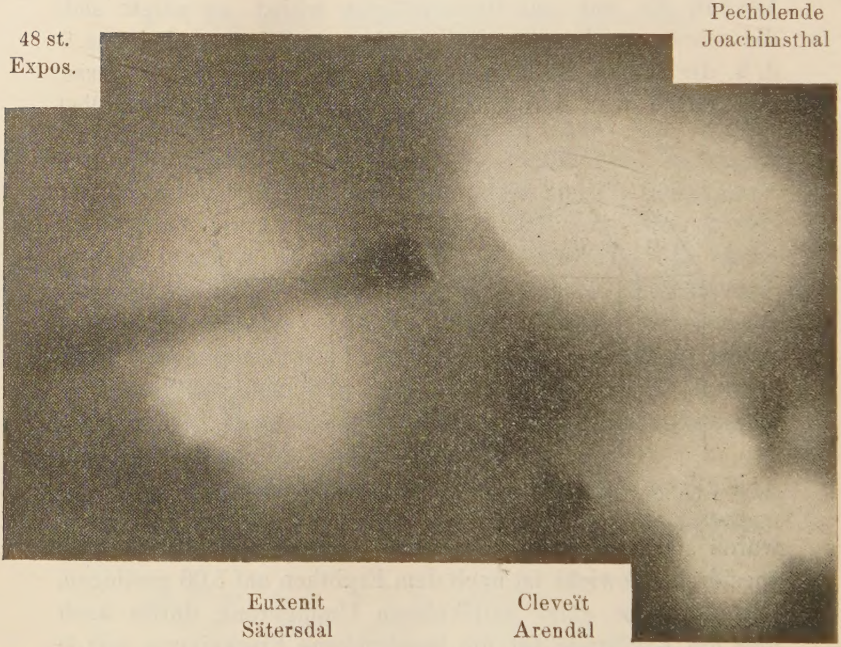


Fig. 3.

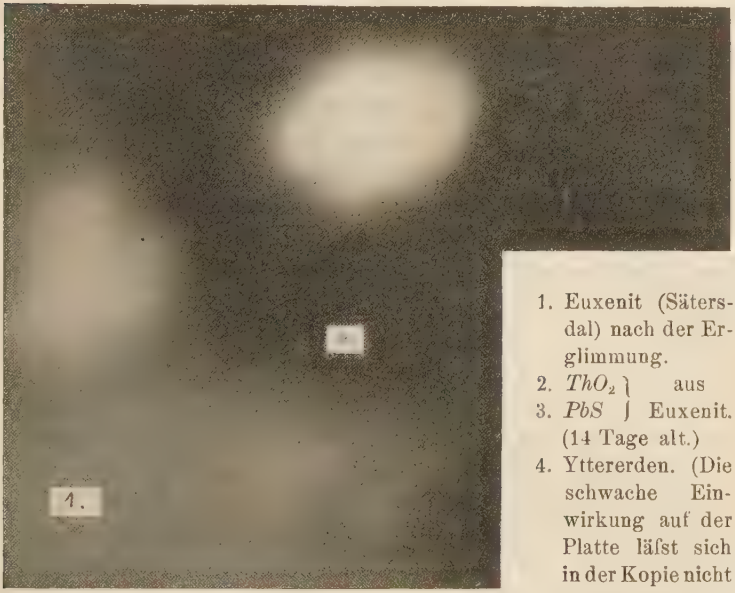
Mineral gewonnenen Uran- und Thorium-Präparaten zeigte auch das Blei[1]) eine merkliche β-Strahlung, während die Aktivität der vom Thorium vollkommen freien seltenen Erdmetalle, in Form ihrer Oxyde, sich als äufserst schwach erwies (siehe Fig. 4).

Als eines der Endprodukte der radioaktiven Vorgänge ist das in dem Mineral enthaltene Helium anzusehen.

[1]) K. Hofmann und E. Strauſs, Radioaktives Blei. Ber. 33, 3062 (1900). 36, 1043 (1903).

Die quantitative chemische Analyse wurde nach folgender Methode ausgeführt:

Zirka 4—5 g gangfreier, feingepulverter und gesiebter, lufttrockener Euxenit wurde in einer Platinschale mit der sechsfachen Menge entwässerten Natriumdisulfats unter ständigem Rühren bis zum klaren ruhigen Flufs — was eine halbe bis dreiviertel Stunde in Anspruch nahm —



1. Euxenit (Sätersdal) nach der Erglimmung.
2. ThO_2 } aus
3. PbS } Euxenit. (14 Tage alt.)
4. Yttererden. (Die schwache Einwirkung auf der Platte läfst sich in der Kopie nicht wiedergeben.) Exposit. 6 Tage.

Fig. 4.

geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde in kaltem Wasser aufgenommen, mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in einem grofsen Kolben mit Wasser auf 2—2½ l verdünnt, worauf ohne vorherige Filtration am Rückflufskühler 8—10 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt wurde.

Nach dem Absetzen des Niederschlages durfte Wasserstoffsuperoxyd keine Gelbfärbung der Flüssigkeit mehr hervorrufen, widrigenfalls unter weiterer Verdünnung noch längere Zeit zur vollständigen Abscheidung des Titans gekocht

wurde. Der Niederschlag wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mehreremals mit kaltem Wasser gewaschen und noch feucht mit einer vorher bereiteten Mischung von Kalilauge und Mannitlösung auf dem Filter gelöst.[1]) Bei gutem Aufschluſs ging alles, die Metallsäuren und Bleisulfat, in Lösung, worauf zur Abscheidung des Bleies tropfenweise mit farblosem Schwefelammonium versetzt wurde. Das Sulfid lieſs sich durch vorsichtiges Erhitzen in der Platinschale mit konzentrierter Salpetersäure zersetzen und alsdann elektrolytisch bestimmen. Zur Trennung der Metallsäuren versetzte man das Filtrat vom Blei mit der der angewandten Kalilauge doppelt äquivalenten Menge Schwefelsäure und lieſs über Nacht stehen; während nur Niob und Tantal sich abschieden, blieb Titan in Lösung, das nach dem Filtrieren durch kochendes Ammoniak ausgefällt werden konnte.

Nach diesem Verfahren ist die Scheidung des Niobs vom Titan eine sehr vollkommene. Sie übertrifft an Genauigkeit die seit MARIGNACS[2]) Untersuchungen über die Scheidung der Metallsäuren im Euxenit üblich gewordene Trennungsmethode mittels der Kalium-Doppelfluoride, eine „méthode imparfaite“, wie sie MARIGNAC selber bezeichnet, und vermeidet überdies das lästige Arbeiten mit Flufssäure.

Nachdem nun das zuerst erhaltene Filtrat von den Metallsäuren, das alle übrigen Bestandteile des Minerals gelöst enthielt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und durch Abdampfen der zur Abscheidung des Titans erforderlichen Mengen Wassers bedeutend eingeengt war, wurde zunächst eine Trennung so vorgenommen, daſs durch Versetzen mit Chlorammonium und kohlensäurefreiem Ammoniak im Überschuſs alles auſser Calcium und Magnesium ausfiel. Im Filtrat konnten dann diese beiden Elemente leicht nebeneinander bestimmt werden. Zur Abscheidung der seltenen Erden wurden die Hydroxyde mit 2 prozentiger Salzsäure gelöst, und die siedendheiſse Lösung

[1]) O. Hauser, Zeitschrift für anorg. Chemie 60, 233 (1908). Es wurde eine Mischung von 250 ccm 25prozentiger Kalilauge und 50 ccm 10prozentiger Mannitlösung angewandt.

[2]) Marignac, Recherches sur les combinaisons du Niobium. Ann. Chim. Phys. 4. 8, 71 (1866).

mit soviel kochender Oxalsäure und deren halben Gewichtsteil Ammonoxalat versetzt, dafs die überstehende Lösung zirka 1 Mol. Oxalsäure im Liter enthielt. Nach 24 stündigem Stehen wurde filtriert und im Filtrate nach dem Zerstören der Oxalsäure das Thorium durch Natriumthiosulfat vom Uran und Eisen geschieden.

Die Bestimmung der Alkalien geschah in einer besonderen Probe durch Zersetzung des Minerals mit Flufssäure. Die Ermittelung des Wasser- und Kohlensäuregehaltes geschah nach den Methoden der organischen Chemie im Verbrennungsrohr; ebenso die des gesamten Stickstoff- und Heliumgehaltes. Die getrennte Bestimmung dieser beiden Gase wird weiter unten beschrieben.

Euxenit (Sätersdal).

Angewandt: 4,9822 g.

Gefunden in g		%		Quotientzahlen	
1,0371	Nb_2O_5	20,81	Nb_2O_5 (mit 2% Ta_2O_5)	—	0,0777
1,5473	TiO_2	31,05	TiO_2	0,3877	
0,0068	SnO_2	0,13	SnO_2	0,0009	0,3886
Spur	ZrO_2	Spur		—	
0,1654	ThO_2	3,32	ThO_2	0,0125	
0,3081	U_3O_8	5,95	UO_2	0,0220	0,0345
0,1255	$(LaCeDi)_2O_3$	2,52	$(LaCeDi)_2O_3$	0,0075	
1,2294	$(YEr)_2O_3$	24,68	$(YEr)_2O_3$	0,0673	0,0748
0,2652	Fe_2O_3	4,79	FeO	0,0666	
0,0279	CaO	0,56	CaO	0,0099	
0,0055	$Mg_2P_2O_7$	0,04	MgO	0,0009	
0,0342	PbO_2	0,64	PbO	0,0029	0,0817

3,5489 g Euxenit lieferten:

0,0085	K_2SO_4	0,13	K_2O	0,0014	

2,4965 g Euxenit verloren beim Glühen:

0,0996	H_2O	3,99	H_2O
0,0020	CO_2	0,08	CO_2
0,0015	$N_2 + He$	0,06	$N_2 + He$
	Summe	98,75	

Das Aquivalentgewicht der Ceriterden wurde — nach der synthetischen Sulfatmethode — zu 143, das der Ytter-

erden zu 159,4, also ziemlich hoch gefunden. Das Abrauchen des angefeuchteten Oxyds mit Schwefelsäure geschah in einem Asbestkasten, der auf einem Verbrennungsofen stand. Durch den Kasten ging ein weites Glasrohr, in dem sich das Platingefäfs befand, und durch das trockene Luft geleitet wurde. Die Temperatur wurde 5 Stunden lang auf 500° konstant gehalten.

Die Analyse kann in folgender Weise berechnet werden:

R_2O_3	0,0521
$(TiSn)O_2$	0,1563
$\dot{R}_2[(TiSn)O_3]_3$	0,2084
R_2O_3	0,0227
Nb_2O_5	0,0681
$\dot{R}(NbO_3)_3$	0,0908
$(UTh)O_2$	0,0345
TiO_2	0,0690
$(UTh)[TiO_3]_2$	0,1035
$(\dot{R}R_2)O$	0,0721
TiO_2	0,1442
$(\dot{R}R_2)[TiO_3]$	0,2163
$(\dot{R}R_2)O$	0,0096
Nb_2O_5	0,0096
$(\dot{R}R_2)[NbO_3]_2$	0,0192

Die Berechnung zeigt einen Rest von 0,0191 entsprechend 1,53% ungesättigter Titansäure, wonach man einen entsprechenden Teil Wasser als wesentlich auffassen könnte. —

In diesem Euxenit verhalten sich:

$(TaNb)_2O_5 : (TiSn)O_2 = 0{,}0777 : 0{,}3886$ oder genau wie 1 zu 5.

Somit wird auch hier die Ansicht W. C. BROEGGERS [1]) unterstützt, dafs das Verhältnis der M_2O_5-Verbindungen zu den RO_2-Oxyden immer ein stöchiometrisches ist.

Im vorliegenden Euxenit herrschen also die Titanate beträchtlich vor.

[1]) Broegger l. c.

Broegger betrachtet Euxenit und Polykras als die Endglieder einer homoiomorphen Reihe, in der das Verhältnis $M_2O_5 : TiO_2$ in den einzelnen Gliedern zwischen 1:2 und 1:6 variieren kann.

Die Stellung des Euxenits von Sätersdal wird ersichtlich aus folgender Zusammenstellung einiger Analysen:

	Euxenit.		Polykras.	
	(Alve)	(Sätersdal)	(Hitteroe)	(Henderson Co.)
	Blomstrand	Verf.	Rammelsberg	Hidden, Macintosh
Nb_2O_5	27,64	20,81	22,75	19,48
Ta_2O_5	1,27		2,00	
SiO_2	0,17	—	—	—
TiO_2	25,68	31,05	27,84	29,31
SnO_2	0,18	0,13	—	—
ZrO_2	Spur	Spur	—	—
ThO_2	3,58	3,32	—	—
UO_2	5,83	5,95	6,66	13,77
$(CeLaDi)_2O_3$	2,20	2,52	2,78	27,55
$(YEr)_2O_3$	27,73	24,68	31,65	
FeO	1,13	4,79	1,58	2,87
MnO	0,16	—	—	—
MgO	0,06	0,04	—	—
CaO	1,08	0,56	—	—
PbO	0,63	0,64	—	—
Na_2O	0,18	—	—	—
K_2O	0,09	0,13	—	—
H_2O	2,55	3,99	3,51	5,18
CO_2	—	0,08	—	
$N_2 + He$	—	0,06	—	
Summe	100,16	98,75	98,77	98,16
$M_2O_5 : TiO_2 =$	1 : 3	1 : 5	1 : 4	1 : 5

Nach dem Verhältnis $M_2O_5 : TiO_2 = 1 : 5$ steht das Mineral daher näher dem Polykras, seiner übrigen chemischen Zusammensetzung wie seiner äufseren physikalischen Eigenschaften nach mufs es durchaus als Euxenit bezeichnet werden. So spricht dafür vor allem die dicke prismatische Ausbildung der mit der charakteristischen Oxydationshaut überzogenen Kristalle.

Weiterhin ist dieser Euxenit beachtenswert hinsichtlich der Zusammensetzung der seltenen Erden. Schon das hohe Äquivalentgewicht 159,4 der Yttererden zeigt den überwiegenden Gehalt an Erbinerden. Die rosenrot gefärbten Nitrate liefsen im Spektroskop überaus stark die für die Erbinerden charakteristischen Absorptionsstreifen erkennen. Relativ reichlich ist neben dem Erbium das Dysprosium vertreten. Das Verhältnis der bunten Erden (*Er* und seine Komponenten) zu den farblosen (*Y*, *Sc*) ist annähernd 2 : 1; es bildet somit dieser Euxenit ein selten günstiges Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Erbinkomponenten. In grofsem Mafsstabe werden Arbeiten hierüber von anderer Seite in diesem Laboratorium[1]) bereits ausgeführt.

Der Wassergehalt des Minerals war durchaus nicht konstant, er schwankte bei mehreren Analysen zwischen 3,48% und 5,30%, woraus hervorgeht, dafs das Wasser wohl zum gröfsten Teil erst secundär aufgenommen ist.

Zum qualitativen Nachweis der in dem Mineral okkludierten Gase eignete sich vorzüglich die Anordnung der Apparatur nach ERDMANN,[2]) jedoch zeigte sich, dafs der Euxenit beim Erhitzen auf Dunkelrotglut für sich allein im Vakuum schon seinen ganzen Heliumgehalt abgab. Jedenfalls lieferte so erhitzter Euxenit beim nochmaligen Schmelzen mit Kaliumdichromat so minimale Mengen Gas, dafs beim Durchleiten des Stromes durch das Plückerrohr kaum die Linien des Heliums im Spektroskop sichtbar wurden.

Um möglichst reine Heliumspektren zu bekommen, war es nötig, das sich zuerst entwickelnde Gas, das neben den Heliumlinien auch die Stickstoffbanden zeigte, abzupumpen.[3]) Erst nach weiterem höheren Erhitzen erschien das Heliumspektrum rein, worauf die Plückerröhren abgeschmolzen wurden. Eine quantitative sukzessive Abscheidung und

[1]) O. Hauser und F. Wirth.

[2]) Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Auflage (1902), S. 212—213. 4. Auflage (1906), S. 224—226.

[3]) F. Bordas, Nachweis von Helium in uranhaltigen Erzen. C. r. (1908), 17, 896.

Trennung des Stickstoffs und Heliums durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen war nicht möglich; immer zeigte der zuerst entweichende Stickstoff sich schon vermischt mit Helium, das durch das Aufleuchten der hellen gelben Linie D_3 587,6 leicht erkannt werden konnte. Linien anderer Edelgase, des Argons oder Neons, waren nicht nachzuweisen. Die Plückerröhren, die ein gelbes in rosa übergehendes Licht ausstrahlten, gaben nur das glänzende Linienspektrum des Heliums und zwar die Linien der Wellenlängen in m μ:

rot	706,5 667,8
gelb	587,6
grün	501,6 492,2
blau	471,3
indigoblau	447,1.

Um nun quantitativ festzustellen, wieviel ccm Stickstoff und wieviel Helium eine bestimmte Menge Euxenit entwickelt, schien folgende indirekte Methode am geeignetsten, die bei einfacher Ausführung brauchbare Resultate lieferte. Bei den angewandten kleinen Gewichtsmengen war es nicht erforderlich im Vakuum zu arbeiten, sofern man nur lange genug auf entsprechend hohe Temperatur erhitzte.

In einem kurzen Verbrennungsrohr, durch das trockene Luft geleitet wurde, und dem ein gewogenes Chlorkalciumrohr und ein ebenso gewogener Kaliapparat vorgelegt war, wurde in einem Platinschiffchen eine gewogene Menge Euxenit bis zur hellleuchtenden Rotglut erhitzt. Die Wasser- und Gasabgabe geschah ruhig, ohne Verstäuben des Materials, und war nach einer halben Stunde vollendet. Nach dem Erkalten wurde einerseits das Schiffchen mit dem geglühten Euxenit im Wägegläschen zurückgewogen, andererseits die Gewichtszunahme des Chlorkalciumrohres und des Kaliapparates bestimmt. Die Differenz aus dem Gesamtglühverlust und dem Gewichte des Wassers und des Kohlendioxydes ergab das Gewicht des entwichenen Stickstoffs und Heliums.

Um das Volumen der entwichenen Gasmengen zu messen, wurde eine zweite gepulverte und gewogene Menge von

demselben Stück Euxenit — was von Wichtigkeit, da verschiedene Stücke nicht immer denselben Glühverlust zeigten, — in einem anderen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohr erhitzt, aus dem die Luft wie bei der organischen Analyse zunächst beim Erhitzen der eingelegten Magnesitschicht durch die entweichende Kohlensäure vollständig verdrängt werden konnte. Sammelten sich in dem Eudiometer über der Kalilauge keine bleibenden Gasmengen an, wurde der Euxenit auf helle Rotglut erhitzt und nach vollendeter Gasentwicklung wieder solange der Magnesit erhitzt, bis aller Stickstoff und alles Helium durch Kohlensäure verdrängt sich in dem Eudiometer befand. Etwa vorhandener Sauerstoff und Wasserstoff wurde durch eine Kupferspirale, bezw. glühendes Kupferoxyd zurückgehalten.

Die Berechnung gestaltet sich dann folgendermafsen:

Bezeichnet

a das Gewicht des entwichenen Gases,
V das Volumen desselben,
g und g_1 das Gewicht des entwichenen Stickstoffs bezw. Heliums,

so ist $$g(N_2) + g_1(He) = a$$

oder $$vs + v_1 s_1 = a$$

und da $$v = V - v_1$$

$$(V - v_1) \cdot s + v_1 s_1 = a$$

woraus $$v_1 = \frac{(Vs) - a}{s - s_1}$$

es ist

s = spezifisches Gewicht von N_2 bezogen auf H_2O = 0,00125
s_1 = „ „ „ He „ „ H_2O = 0,00018

2,4965 g Euxenit verloren beim Glühen:

	0,1031 g	= 4,13 %
davon	0,0996 gH_2O	= 3,99 %
	0,0020 gCO_2	= 0,08 %
also der Rest	0,0015 $gN_2 + He$	= 0,06 %.

2,4032 g Euxenit lieferten 4,50 ccm Gas (0° C. 760 mm), also 1 g entwickelt 1,873 ccm $N_2 + He$.

Daraus folgt

$$v_1 = \frac{187{,}3 \cdot 0{,}00125 - 0{,}06}{0{,}00125 - 0{,}00018}$$

$$v_1 = 162{,}7 \text{ ccm } He$$

und $v = 24{,}6$ ccm N_2.

Es entwickelt also 1 g Euxenit

1,627 ccm *He*

und 0,246 ccm N_2.

Vergleichende Übersicht.

Es entwickelt 1 g

Uranit	13,5	ccm	*He*	(Hillebrand)
Cleveït (Norwegen)	6,1	„	„	
Broeggerit	1,8	„	„	
Euxenit (Sätersdal)	1,63	„	„	(Verf.)
Fergusonit } Samarskit }	1,5	„	„	(R. I. Strutt)
Columbit	1,3	„	„	
Monazit	0,81	„	„	(R. I. Strutt)
Euxenit	0,73	„	„	(R. I. Strutt)
Zr-haltige Pechblende (Kolorado)	0,270—0,3	„	„	
Flufsspat (Grönland) . .	0,024—0,027	„	„	(I. Thomsen).

Ramsay und Soddy[1]) haben festgestellt, dafs Radiumpräparate ständig mefsbare Mengen Helium entwickeln, und den Schlufs daraus gezogen, dafs auch das Helium in Mineralien, wie es bereits Rutherford und Soddy[2]) vermuteten, durch Umwandlungen radioaktiver Substanzen entstanden ist.

Es soll daher auch eine gewifse Proportionalität zwischen Uran- und Heliumgehalt bei den Mineralien bestehen, was

[1]) Nature 16 July 1903, p. 246 und Proc. Roy. Soc. 72, 204 (1903). 73, 346 (1904).

[2]) Phil. Mag. 6. 4, 581 (1902).

schon HILLEBRAND[1]) bei genauen Analysen mehrerer uranhaltiger Erze aufgefallen war. Wahrscheinlich wird das Gas im Innern der aktiven Erze nur mechanisch festgehalten; dafs man es durch Erhitzen austreiben kann, erklärt sich dadurch, dafs die Mineralien bei hoher Temperatur für Helium durchlässig werden. Da nun das Helium nur entweicht, wenn das Mineral stark erhitzt oder aufgelöst wird, bleibt wohl nahezu alles gebildete Helium im Mineral stecken.[2]) Man hat daher — für primäre, kompakte Mineralien — auf Grund der neuesten Forschungen die Möglichkeit, einen Minimalwert für die Zeit zu berechnen, seit der sich das Mineral gebildet bezw. soweit abgekühlt hat, dafs kein Helium mehr von selbst entweichen konnte. Der Euxenit von Sätersdal enthält 5,95 % UO_2 oder 5.25 % U und gibt pro Gramm 1,63 ccm Helium ab. Nach RUTHERFORD und SODDY[3]) befinden sich in radioaktiven Mineralien von hohem Alter $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ Gewichtseinheiten *Ra* pro Gewichtseinheit Uran. In einem Gramm Euxenit also $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ *gRa*. Nach RAMSAY und SODDY[4]) produziert 1 g Radium pro Jahr 0,24 ccm Helium, 1 g Euxenit also pro Jahr $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ ccm *He*. Da aber von derselben Gewichtsmenge jetzt 1,63 ccm *He* erzeugt werden, war also ein Zeitraum von

$$\frac{1{,}63}{0{,}53 \cdot 10^{-8}}$$

oder zirka 300 Millionen Jahren nötig. Einen Wert derselben Gröfsenordnung liefert ein Fergusonit, der nach RAMSAY und TRAVERS[5]) 7 % Uran enthält und 1.81 ccm *He* pro Gramm abgibt.

Zur Gewinnung des Heliums aus Mineralien sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

[1]) Sill. Am. Journ. of Sciences 40, 384 (1890). 42, 390 (1892).

[2]) Ganz neuerdings hat R. I. Strutt (Proc. Roy. Soc. 21. 1. 1909) festgestellt, dafs einige Mineralien, so der Monazit, Thorianit und Fergusonit, schon bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Mengen Helium verlieren, wenn sie zu feinem Pulver gemahlen werden.

[3]) Rutherford, Die Radioaktivität (deutsch von Aschkinafs), S. 477. Berlin 1907.

[4]) Ebenda S. 495.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 568 (1898).

Hillebrand[1]) kochte das feingepulverte Mineral mit verdünnter Schwefelsäure. Langlet[2]) erhitzte eine Mischung von Cleveït und Kaliumpyrosulfat im Kohlendioxydstrom im Verbrennungsrohr und fing das Gas, nachdem er es über glühendes Kupferoxyd geleitet hatte, über Kalilauge auf. Diese Methoden sind aber nicht geeignet für die Verarbeitung gröfserer Mengen eines Minerals. Ramsay[3]) schlug vor, das Mineral im Vakuum in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase zu erhitzen, wobei allerdings nicht jedes Mineral seinen ganzen Heliumgehalt abgibt. Über die Anordnung der Apparatur zur Gewinnung im Grofsen finden sich aber nirgends nähere Angaben, auch nicht bei Ramsay.

Für den vorliegenden Fall wurde daher ein besonderer Apparat konstruiert, dessen Anordnung und Arbeitsweise durch die schematische Skizze in Fig. 5 veranschaulicht wird.

Vor Beginn der Operation wurde der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen absolut luftdicht abgeschlossene Gassammelbehälter G durch Heben des mit ihm in heberartiger Verbindung stehenden Wasserbehälters W ganz mit destilliertem Wasser gefüllt, bis dieses an die Hähne H_1 und H_2 gelangte, worauf letztere geschlossen wurden. Der Wasserbehälter W wurde dann wieder in die Stellung S I gebracht. Mit dem Behälter G stand nun die als Entwicklungsgefäfs dienende 250 ccm fassende, innen glasierte, aufsen mit Lehm beschlagene Porzellanretorte R in Verbindung, die mit Asbestplatten bedeckt, auf helle Rotglut erhitzt werden konnte. Mittels eines weiten Trichterrohres war sie mit 200 g feingepulvertem, durch Trocknen bei 105° von Wasser zum gröfsten Teil befreitem Euxenit beschickt und mit der Vorlage V verbunden worden. Nunmehr brachte man den Dreiwegehahn D_1 in die Stellung I und evakuierte mittels einer Quecksilberluftpumpe (System Neesen) den Apparat vollständig bis zum Hahn H_1, wodurch das Quecksilber in der kleinen Hilfspumpe Hg bis in die Kugel K

[1]) Sill. Am. Journ. of Sciences 3. 40, 384 (1890).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 289 (1895).
[3]) Ann. Chim. Phys. 7. 13, 449 (1898).

stieg. Darauf wurde durch Drehen von D_1 in die Stellung II die Verbindung mit der Pumpe abgeschlossen und nur die mit Hg und dem Behälter G aufrecht erhalten. Bei nunmehrigem Erhitzen der Retorte destillierten zunächst noch geringe Mengen Wasser in die Vorlage V über, daneben organische Verbindungen, deren Anwesenheit dadurch zu erklären ist, dafs das Material beim Mahlen im Fabrikbetriebe stets durch Schmieröl, Gewebefasern vom Sieben usw. verunreinigt wird.

Trat beim höheren Erhitzen der Retorte nun die Heliumentwicklung ein, was sich durch schnelles Fallen des Quecksilbers in der Kugel K bemerkbar machte, so wurde mittels dieser kleinen Pumpe Hg das entwickelte Gas ständig in den Sammelbehälter G hinübergepumpt durch abwechselndes Stellen von D_1 in die Stellung II und III und entsprechendes Öffnen und Schliefsen des Hahnes H_1, wobei jedesmal eine entsprechende Menge Wasser aus G in die Flasche W abflofs. In der Retorte herrschte also stets Unterdruck, was für die vollständige Gasabgabe von grofser Wichtigkeit war. Nach einer $^3/_4$ Stunde seit Eintritt der Rotglut war alles Gas ausgetrieben, und in der Retorte war wieder das ursprüngliche Vakuum. Im Behälter G befanden sich zirka 460 ccm Gas. Durch Abbrechen der Spitze a einer durch einen Gummistopfen in die Vorlage V führenden engen Glasröhre wurde Luft in die Retorte gelassen, nach völligem Erkalten die Retorte entleert und gleich wieder mit neuem Material beschickt. Die Spitze bei a wurde wieder zugeschmolzen, die Retorte mit der Vorlage verbunden, der Dreiwegehahn D_1, der zuletzt die Stellung III innehatte, in die Stellung I gebracht. Nach dem Evakuieren wiederholte sich dann die Operation wie eingangs beschrieben.

Auf diese Weise konnte eine grofse Menge Materials mit quantitativer Ausbeute an Rohgas verarbeitet werden. Das erhaltene Gas enthielt natürlich neben Helium noch viele Verunreinigungen, so vor allem Stickstoff, Kohlensäure, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe.

Zwecks Reinigung dieses Rohgases waren daher eine Reihe Absorptionsapparate mit dem Gasbehälter G verbunden worden, die schliefslich durch den Dreiwegehahn D_2 mit

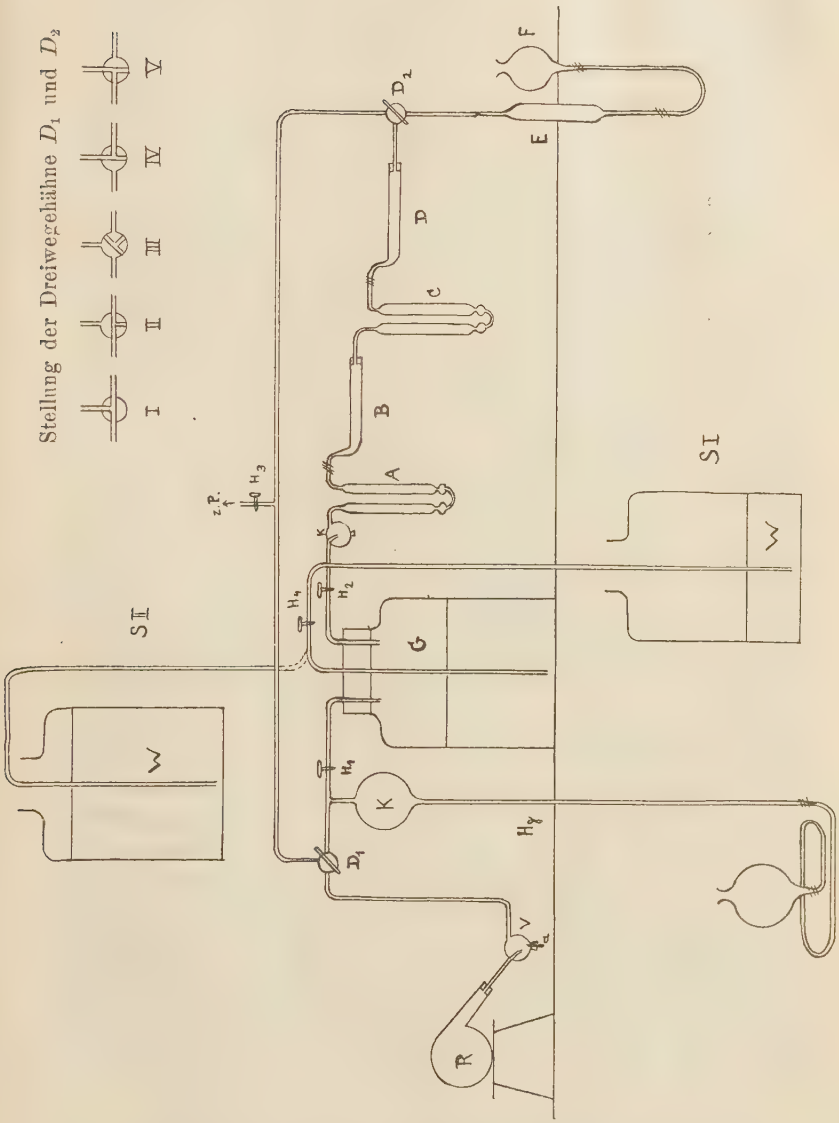

Stellung der Dreiwegehähne D_1 und D_2
I II III IV V
SII
SI
W
W
K
K
G
A
B
C
D
E
F
R
D_1
D_2
H_1
H_2
H_3
H_4
H_5
H_6
H_7
z. P.

Fig. 5.

der zur Aufbewahrung des Heliums bestimmten Glasröhre E (Form nach RAMSAY[1]) in Verbindung standen. D_2 wurde zunächst in die Stellung I gebracht, darauf das Quecksilbergefäfs F gehoben, wodurch die Luft aus E durch das Quecksilber bis zum Hahn D_2 verdrängt wurde, und dann D_2 in die Stellung IV gebracht. Nun trat wieder die Pumpe in Tätigkeit. D_1 befand sich dabei in Stellung IV, Hahn H_1 war geschlossen. Die Pumpe saugte dann alle Luft aus den Absorptionsapparaten bis zum Hahn H_2 und auf der anderen Seite bis H_1 ab, worauf durch Hahn H_3 die Verbindung mit der Pumpe abgesperrt wurde. Den Wasserbehälter W setzte man wenig erhöht in die Stellung S II und liefs nun durch vorsichtiges Einstellen der Hähne H_2 und H_1 einen langsamen Gasstrom in die Absorptionsapparate treten. Das Wasser, welches sich noch von der ersten Füllung des Gasbehälters G her in der Glasröhre bis zum Hahn H_2 befand, flofs in die kleine Kugel k ab. In A wurde der Gasstrom durch Phosphorpentoxyd und Natronkalk von Wasser und Kohlensäure befreit, in B wurden die Kohlenwasserstoffe durch glühendes Kupferoxyd verbrannt, das entstandene Wasser und die Kohlensäure in C wieder durch Phosphorpentoxyd und Natronkalk absorbiert, und in D schliefslich durch erhitztes metallisches Calcium[2] der Stickstoff und etwa vorhandener Sauerstoff zurückgehalten. Da das Gas infolge des Vakuums zu schnell zunächst durch die Absorptionsapparate ging, war es bei seinem Austritt nicht rein und wurde daher wieder mittels der Pumpe Hg — D_1 und D_2 standen in Stellung IV — in den Behälter zurückgepumpt. Zeigte das in eine an die Hauptpumpe angeschmolzene Spektalröhre alsbald eingelassene Gas (durch Öffnen des Hahnes H_3) ein reines Heliumspektrum, dann wurde D_2 in die Stellung V gebracht, und das Quecksilbergefäfs F allmählich gesenkt, sodafs das Quecksilber in E und F stets in gleicher Höhe stand. Die Röhre E füllte sich nun ganz mit Helium und wurde, wenn das

[1]) Ramsay, L'hélium. Ann. Chim. Phys. 7. 13, 451 (1898).

[2]) F. Soddy, Calcium als Absorptionsmittel für Gase. Proc. Roy. Soc. London 78 A, 429—458 (1907).

Quecksilber bis in den verengten Teil gefallen war, an beiden Enden abgeschmolzen; D_2 hatte dabei die Stellung III inne. Sollte nun eine neue Röhre gefüllt werden, wurde sie an die Leitung angeschmolzen, und mit dem Schlauch des Quecksilbergefäfses F verbunden. Dann liefs man D_2 die Stellung II einnehmen, worauf das Quecksilber infolge des in der Leitung befindlichen Vakuums in E stieg und die Luft aus der Röhre verdrängte. Gelangte das Quecksilber an D_2, so drehte man den Hahn in die Stellung V, worauf infolge des Überdruckes in den Absorptionsapparaten das Quecksilber sofort wieder fiel, und somit sich die Röhre von neuem mit Helium zu füllen begann.

Die Anlage gestattet, auf einfache Weise nach Belieben das Rohgas zu gewinnen oder reines Helium zu entnehmen.

Bei vorsichtiger Behandlung ist die Porzellanretorte unbegrenzt haltbar, nach fünf- bis sechsmaligem Erhitzen mufs sie von neuem beschlagen werden. Gasverluste durch Springen der Retorte u. a. sind nicht zu befürchten.

Anders bei der Reinigung des Gases. Vor allem mufs Sorgfalt auf den Abschlufs der atmosphärischen Luft gelegt werden. Deshalb wurden die einzelnen Teile möglichst aneinander geschmolzen. Wo Schlauchverbindungen nötig waren, wurde der Vakuumschlauch, soweit er auf dem Glase aufsafs, mit Gummifäden umwickelt.

Äufserste Vorsicht erfordert das Durchleiten des Rohgases durch die Absorptionsapparate, besonders die Behandlung des mit Calcium gefüllten Rohres D. Da Calcium in Stickstoff äufserst lebhaft verbrennt, springt das schwer schmelzbare Rohr leicht beim zu schnellen Überleiten des Gases, wodurch man natürlich grofse Gasverluste erleidet. Man darf den Wasserbehälter W nur wenig höher als den Gasbehälter G stellen, damit das Gas mit einem möglichst geringen Druck durch die Absorptionsapparate gleitet, andererseits auch der Überdruck in den Apparaten bei Totstellung des Hahnes D_2 nicht zu grofs wird.

Da Helium in Wasser löslich ist,[1]) sättigt sich das

[1]) Estreicher, Zeitschr. f. Phys. Chem. 31, 176. Ein Volumen H_2O absorbiert bei 760 mm und 20° 0,01386 Vol. Helium.

Wasser im Sammelbehälter G allmählich mit dem Gas, wodurch sich allerdings diese Menge — die aber bei der Darstellung im Grofsen kaum in Betracht kommt — der Gewinnung entzieht. Ein weiteres Entweichen aber, durch die heberartige Verbindung mit dem Wasserbehälter mögliche Wiederabgabe an die Luft, trat nicht ein. Jedenfalls konnte selbst nach wochenlangem Stehen bei offenem Hahn H_4 eine Volumenänderung — unter Berücksichtigung des Barometerstandes — im Gassammelbehälter nicht konstatiert werden.

Die Ausbeute an reinem Helium richtet sich daher allein nach der geschickten Handhabung des Apparates. Nach einiger Erfahrung bietet indes eine quantitative Gewinnung nach diesem Verfahren keine bedeutenden Schwierigkeiten.

II. Über einen roten Flufsspat aus Grönland.

Aus den Kryolithlagern von Ivigtut am Arksutfjord in Süd-Grönland beschrieb J. THOMSEN[1]) einen roten Flufsspat, der neben Calciumfluorid einige Prozente Fluoride der seltenen Erden enthielt — also eine Art Yttrocerit —, und der im gepulverten Zustande auf den schwachglühenden Boden einer Platinschale gestreut, plötzlich durch die ganze Masse mit intensiv goldfarbenem Lichte aufleuchtete unter gleichzeitiger Entwicklung von Helium. In einer späteren Arbeit[2]) stellte er fest, dafs das Mineral neben Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen 0,024 bis 0,027 ccm Helium pro g abgab, gleichgültig, ob das Gas durch Erhitzen des Minerals im Vakuum, durch Schmelzen mit Bisulfat oder durch Behandeln mit Säuren ausgetrieben wurde. Andere Flufsspate verschiedenen Herkommens, die beim Erhitzen gleichfalls Fluorescenzerscheinungen zeigten, lieferten wohl erhebliche Mengen Gas, aber keine Spur von

[1]) J. Thomsen, Über Abtrennung von Helium aus einer natürlichen Verbindung unter starker Licht- und Wärmeentwicklung. Zeitschr. f. phys. Chem. XXV. 1, 112 (1898).

[2]) Die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gase. Dansk. vidensk. Selsk. Forhandl. 2, 53—57 (1904). C. B. II, 147 (1904).

Helium. Thomsen vermutet daher, dafs die Gegenwart des Heliums im Flufsspat von der der seltenen Erden bedingt wird.

Sowohl Becquerel[1]) als Urbain und Scal[2]) haben nun in 15 verschiedenen Flufsspaten durch die Beobachtung der Phosphorescenzspektra die Anwesenheit von seltenen Erden, besonders die des Gadoliniums, nachgewiesen.

Fig. 6. Roter Flufsspat (*He*-haltig) aus Ivigtut (Süd-Grönland). Exposition 6 Tage.

Der Flufsspat wird also ziemlich allgemein von Fluoriden der seltenen Erden begleitet, ohne dafs er gleichzeitig einen Gehalt an Helium aufzuweisen hat.

Zur Erklärung des merkwürdigen Verhaltens des grönländischen Vorkommens wurde daher das Mineral einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Der Flufsspat hat eine rote an Eisenoxyd erinnernde

[1]) Phosphorescenzspektra von Flufsspat in Gegenwart seltener Erden. C. r. 146, 440—446 (1908).

[2]) Ultraviolette Phosphorescenzspektra von Flufsspaten. C. r. 144, 30—32 (1907).

Farbe, ist in dünnen Splittern durchsichtig und durchsetzt gangartig und in feinen Adern den Kryolith, der, besonders in der Nähe der Flufsspatzone, durch Kohlenwasserstoffe intensiv schwarz gefärbt ist, beim Glühen aber vollkommen farblos wird; daneben sind reichlich Kupferkies, Pyrit, Eisenspat, Quarz und anderes eingesprengt. Der Flufsspat ist kristallinisch ausgebildet, er zeigt an den Bruchstellen matten Glasglanz. Das sp. Gew. des reinen Materials wurde zu 3,28 gefunden.

Ein Versuch auf der photographischen Platte zeigte eine merkliche Aktivität der Flufsspatzone, während der umgebende schwarze Kryolith nicht auf die Platte wirkte (siehe Fig. 6).

Es wurde daher untersucht, ob sich noch radioaktive Elemente, speziell Uran, als Beimengungen in dem Material vorfänden.

Zur Analyse wurde ein reichlich Flufsspat enthaltendes Mineralstück kleinkörnig zerstofsen und zwecks Entfernung des inaktiven schwarzen Kryoliths (sp. Gew. 2,95) mit THOULET'scher Lösung[1]) vom sp. Gew. 3,05 im KLEIN'schen Apparat mehreremals behandelt. Von kleinen Mengen beigemengten Kupferkieses wurde der Flufsspat durch Auslesen unter der Lupe möglichst befreit. Wurde nun der Rückstand wieder mehreremals mit THOULET'scher Lösung, die auf ihr höchsterreichbares sp. Gew. 3,19 gebracht war, geschüttelt, und die zuerst untersinkenden, schwersten Teilchen von den sich weniger schnell absetzenden möglichst schnell abgetrennt, so erzielte man schliefslich eine Zweiteilung des Materials in nahezu reinen Flufsspat und einen Flufsspat, der die spezifisch schweren Beimengungen der radioaktiven Elemente, falls solche vorhanden waren, enthalten mufste. Beide Materialien zeigten nach dem Trocknen prächtig die von THOMSEN beschriebene Leuchterscheinung.

Das spezifisch leichtere Material bestand, wie die quantitative Analyse zeigte, neben geringen Beimengungen von Aluminium und Natrium — von nicht ganz entferntem Kryolith herrührend — aus Calciumfluorid mit einem Gehalt

[1]) Bull. Soc. minéral. II. 17, 189 (1879).

von 3,99% an seltenen Erden. Diese hatten das nach der synthetischen Sulfatmethode ermittelte Äquivalentgewicht 145. Die Oxyde waren schwach rosa gefärbt, die Sulfate waren weifs und liefsen nur ein überaus schwaches Absorptionsspektrum der Erbinerden erkennen. Sie wirkten infolge eines Gehaltes an Thorium nach 5 tägiger Exposition auf die photographische Platte ein (siehe Fig. 7). Die Untersuchung des spezifisch schwereren Materials ergab dagegen, dafs es nur zu 92% aus rotem Flufsspat bestand, während die übrigen 8 Prozent als dem Flufsspat nicht zugehörig

Fig. 7. *PbS*- (links) und *ThO*$_2$-haltige seltene Erden (rechts) aus Flufsspat (Süd-Grönland). Exposition 5 Tage.

angesehen werden mufsten. Neben Kupfer und Eisen, in Verbindung mit Schwefel als Bestandteile des Kupferkieses, fanden sich die vermuteten radioaktiven Elemente, nämlich 2,03% *UO*$_2$ und 1,68% *PbO* (siehe Fig. 7).

Dafs das Uran nicht als Fluorid vorlag, zeigte sich schon daran, dafs das Mineral kein Absorptionsspektrum lieferte. Die beiden Elemente liefsen sich zum grofsen Teil mit verdünnter Salzsäure aus dem feingepulverten Gemenge ausziehen, wobei ein wenig Kohlensäure entwich.

Aus diesem Befunde geht hervor, dafs kein einheitliches Mineral, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen vorlag. Wie sich der Flufsspat hier auf sekundärer Lagerstätte im Kryolith gebildet hat, so haben sich auch aktive Verbindungen — als Niederschläge von nicht bestimmter Zusammensetzung — aus den Wässern abgeschieden und

durchsetzen nun mit dem Flufsspat eng vermischt die Hohlräume des Kryoliths. Der Flufsspat scheint besonders geeignet zu sein, Helium, das sich hier aus den beigemengten Mineralsubstanzen gebildet hat, zu absorbieren, oder, wie TRAVERS[1]) das Helium in Mineralien auffafst, mit dem Helium eine feste Lösung zu bilden, während der Kryolith diese Fähigkeit nicht besitzt.

Der von USSING[2]) beschriebene, ebenfalls am Arksutfjord in Süd-Grönland vorkommende Kryolithionit, in dem die Hälfte des Natriums durch Lithium ersetzt ist, schliefst sich dagegen in seinem Verhalten dem Helium gegenüber dem roten Flufsspat an. Es wurde beobachtet, dafs er im Vakuum erhitzt, eine beträchtliche Menge Helium abgibt. Dabei zerspringt er zu feinem Pulver.

Hält der Kryolith auch kein Helium, so scheint er doch anderweitig durch die Nähe der aktiven Verbindungen beeinflufst worden zu sein. Es ist auffallend, dafs er besonders in der nächsten Umgebung des Flufsspates durch Kohlenwasserstoffe intensiv schwarz gefärbt ist, während die weiteren Partien allmählich heller werden. Eine ausreichende Erklärung hierfür kann bisher nicht gegeben werden.

III. Analytisches.

Bei der Analyse von Niobaten und Titanaten bereitet die Bestimmung der drei Metallsäuren, Tantal-, Niob- und Titansäure nebeneinander die meisten Schwierigkeiten. Eine quantitative Scheidung der drei Säuren mittels einer einmal angewandten Methode ist bisher nicht möglich. Besonders hartnäckig haftet der Niobsäure stets das Titan an; ein gänzlich titanfreies Niobpräparat dürfte nach der MARIGNACschen Fluoridmethode[3]) selbst nach vielen Kristallisationen nicht zu erreichen sein. Auch die nach O. HAUSERS

[1]) Travers, Über den Zustand des Heliums in Mineralien. Nature 71, 248 (1906).

[2]) Bull. de l'Academie roy. des sciences et des lettres de Danmark 3—12 (1904). C. B. I, 1100 (1904).

[3]) Ann. Chim. Phys. 4. 8, 71 (1900).

Methode[1]) bei der Mineralanalyse abgeschiedene Niobsäure ist stets noch durch etwas Titan verunreinigt.

Nun erschien vor kurzem eine Arbeit von Dittrich und Freund[2]) über die Trennung von Zirkon und Titan mittels Ammoniumsalicylat. Während neutrale Zirkonlösungen mit diesem Reagens einen im Überschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag gibt, ist das Titansalicylat[3]) ein in heifsem Wasser leicht löslicher Körper und liefert eine durchaus kochbeständige Lösung. Diese wertvolle Eigenschaft des Titans liefs eine Anwendbarkeit bei der Trennung von Niob und Tantal vermuten und gab Anlafs, das Verhalten der beiden Elemente gegen Ammonsalicylat zu untersuchen.

Bei der Nachprüfung der erwähnten Arbeit zeigten sich die Schwierigkeiten, die trotz des verschiedenen Verhaltens der beiden Elemente Zirkon und Titan sich bei der Trennung mittels Ammoniumsalicylat ergeben, vollkommen bestätigt. Es gelang aber auch nicht, diese Schwierigkeiten, bedingt durch das Mitreifsen des Titans durch das Zirkon, durch die von den Verfassern angegebenen Vorsichtsmafsregeln zu umgehen.

Es wurden aus reinstem Titansulfat und Zirkonoxychlorid nach Vorschrift[4]) die Nitratlösungen hergestellt. Die Lösungen wurden kurz vor Gebrauch neutralisiert, indem man tropfenweise Natriumcarbonat aus einer Bürette zufliefsen liefs. Die entstehende Trübung bei zunehmender Neutralisation verschwindet nur äufserst langsam und bleibt schliefslich bestehen, wobei die Lösung noch 5% freie Säure und darüber enthält. Die lange Zeit, die man zur Neutralisation gerade der Zirkonlösung braucht, beschleunigt aber eine Hydrolyse, die, wie Ruer[5]) exakt nachgewiesen hat, alle Zirkonylsalze in neutraler wässriger Lösung erleiden,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 233 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 344 (1908).

[3]) Es entspricht dem von Levy (Ann. Chim. Phys. 6. 25, 501 [1892]) erhaltenen Titansalicylat $TiO_4(C_6H_4CO)_2$.

[4]) Dittrich und Pohl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 236—241 (1905).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 282 (1905).

und die schliefslich zum kolloidalen Zirkonhydroxyd führt. Dasselbe gilt auch für die Lösungen des Titans. Es ist erklärlich, dafs in solchen unechten Lösungen die Einwirkung von Reagentien eine verschiedene sein mufs, je nach Konzentration, Temperatur und Herstellungszeit.

Beim Eintropfen der gemischten, möglichst neutralisierten Lösung in eine kochende 20 prozentige Ammonsalicylatlösung bildete sich wohl das unlösliche Zirkonsalicylat und die intensiv gelb gefärbte Lösung des Titansalicylates, stets aber ging auch Titan mit in den Niederschlag, aus dem es sich durch Auswaschen nicht befreien liefs, und zwar, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, wechselnde Mengen. Andererseits blieben auch nachweisbare Mengen Zirkon in Lösung. Bei nochmaligem Fällen des verglühten und wieder in Nitrat verwandelten Niederschlages trat dieselbe Erscheinung wieder ein, sodafs eine befriedigende quantitative Scheidung nach zweimaliger Wiederholung der Operation noch nicht erreicht werden konnte.

Angewandt je 10 ccm einer Titan- und Zirkonnitratlösung enthaltend:

	1.	0,0712 g	TiO_2	und	0,0466 g	ZrO_2
gaben		0,0693 g	„	„	0,0489 g	„
	2.	0,0712 g	„	„	0,0466 g	„
gaben		0,0702 g	„	„	0,0478 g	„
	3.	0,1042 g	„	„	0,1078 g	„
gaben		0,1030 g	„	„	0,1094 g	„ [1])

Bietet somit die Trennung der beiden vierwertigen Elemente Zirkon und Titan mittels Ammonsalicylat keine Vorteile den bisher üblichen Methoden gegenüber, so wird das Verhalten des Titans gegen Ammonsalicylat umso wertvoller bei der Abscheidung vom fünfwertigen Niob.

Durch die Liebenswürdigkeit des Privatdozenten Herrn Dr. HAUSER stand mir ein Niobpräparat zur Verfügung, das nach 15 maligem Umkristallisieren der Kaliumdoppelfluoride

[1]) Die Analysenresultate von Dittrich und Freund zeigen stets mehr Titan gefunden als angewandt an.

den nach dieser Methode höchst erreichbaren Reinheitsgrad besafs. Die Fortführung dieser Methode hätte nicht dazu geführt, das Titan, dessen Anwesenheit sich durch die Wasserstoffsuperoxydreaktion leicht nachweisen liefs, vom Niob völlig abzuscheiden. In dem Ammoniumsalicylat besitzt man nun ein ausgezeichnetes Mittel, eine völlige Trennung der beiden Elemente zu bewerkstelligen. Das Ammoniumsalicylat bildet mit der Niobsäure $Nb_2O_5 x H_2O$ eine unlösliche Adsorptionsverbindung.

Die Trennung geschah in folgender Weise:

2,9499 g titanhaltiges Niobfluorkalium wurden bei möglichst niederer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und zur Verjagung der Flufssäure möglichst zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser in eine tiefe Porzellankasserole gespült und mit 500 ccm 20 prozentiger Ammonsalicylatlösung versetzt, worauf unter ständigem Rühren mittels einer Turbine eine Stunde gelinde erwärmt wurde. Lösung und Niederschlag färbten sich gelb. Nach dem Absitzen wurde noch heifs filtriert und der Niederschlag zunächst mit heifsem Ammonsalicylat, dann mit kochendem Wasser solange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr gab. Das Filtrat wurde eingedampft und in einer Platinschale verglüht; der Rückstand mit Schwefelsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und zur Abscheidung des Titans vom Kalium mit Ammoniak gekocht. Es hinterblieben 0,4368 g TiO_2.

Die Niobsäure war eine unlösliche gelbe Verbindung mit der Salicylsäure eingegangen. Der amorphe Niederschlag liefs sich heifs leicht filtrieren.

0,2577 g lieferten beim Glühen:

0,1772 g $Nb_2O_5 = 48{,}26\,\%$ Nb.

0,2029 g lieferten beim Verbrennen:

0,0510 g H_2O = 2,81 % H
0,1382 g CO_2 = 18,57 % C
Rest = 30,36 % O.

Diese Zahlen ergeben keine Verbindung mit stöchiometrischen Verhältnissen; es liegt vielmehr eine Adsorptionsverbindung des Hydrogels $Nb_2O_5 . cH_2O$ mit der Salicylsäure vor.

Zur Untersuchung, ob Niob in Lösung gegangen war, wurde die aus dem Filtrat gewonnene Titansäure durch Behandeln mit Fluorkalium und Flufssäure in das Doppelfluorid übergeführt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit Zink und konzentrierter Salzsäure versetzt. Da eine Braunfärbung der Lösung mittels dieses empfindlichen Nachweises für die Gegenwart von Niob nicht eintrat, war die Niobsäure eine in Ammonsalicylat und heifsem Wasser absolut unlösliche Verbindung eingegangen.

Jedoch genügt eine einmalige Behandlung mit Ammonsalicylat nicht, die Niobsäure absolut frei von Titan zu erhalten.

Der verglühte Niederschlag wurde in einer Platinschale mit Flufssäure und konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch weites Eindampfen die Flufssäure verjagt, und alsdann mit Wasser verdünnt, wobei sich Niobsäure zum Teil ausschied. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd trat noch deutlich Gelbfärbung ein, wodurch sich die Anwesenheit des Titans verriet.

Die Lösung wurde daher wieder fast zur Trockene eingedampft und, wie zuerst beschrieben, abermals der Einwirkung von Ammonsalicylat eine Stunde lang ausgesetzt. Die Lösung wie der Niederschlag färbten sich wiederum gelb. Nach dem Filtrieren, Eindampfen des Filtrates und Glühen fanden sich 0,0407 g TiO_2 als in Lösung gegangen.

Die erhaltene Niobsäure aber zeigte sich nach dem Verglühen so rein, dafs die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion auf Titan nicht mehr eintrat.

Da die Löslichkeit des Titankaliumfluorides zwischen der des Tantal- und Niobkaliumfluorides liegt, erhält man nach dieser bisher üblichen Methode erst nach vielen mühsamen Kristallisationen ein annähernd titanfreies Niobmaterial. Die Reindarstellung von Niobpräparaten mittels Ammonsalicylat ermöglicht dem gegenüber eine schnellere

und einfachere Ausführung und gewährleistet den höchsten Reinheitsgrad der erhaltenen Produkte.

Ganz analog der Niobsäure verhält sich nun auch die Tantalsäure $Ta_2O_5xH_2O$ gegen Ammonsalicylat; sie bildet eine unlösliche Adsorptionsverbindung.

0,5026 g Titan- und Niobfreies Tantalpentoxyd wurden mit Flufssäure und konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht, zur Verjagung der Flufssäure bei möglichst niederer Temperatur vorsichtig fast zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit wenig Wasser in den Rührapparat gespült. Darauf wurden 500 ccm einer 20 prozentigen Ammonsalicylatlösung hinzugegeben. Nach einstündigem Rühren unter Erwärmen liefs man absitzen und filtrierte noch heifs. Der fleischfarbene Niederschlag filtrierte bedeutend schwerer als die entsprechende Niobverbindung, liefs sich aber mit heifsem Wasser vollständig bis zum Verschwinden der Salicylsäurereaktion auswaschen. Das eingedampfte und in einer Platinschale verglühte Filtrat hinterliefs nur einen Rückstand von 0,0010 g, der aus Verunreinigungen bestand, aber kein Tantal enthielt.

Der Niederschlag lieferte beim Verglühen 0,5028 g Ta_2O_5 und enthielt 55,12% *Ta*. Er stellt eine, der mit Niobsäure erhaltenen analoge Adsorptionsverbindung der Tantalsäure $Ta_2O_5xH_2O$ mit Salicylsäure dar und ist ein in heifsem Wasser und Ammonsalicylat unlöslicher amorpher Körper.

Aus den gewonnenen Resultaten erhellt, dafs das Ammoniumsalicylat bei der Analyse von Titanniobaten und Tantalaten als ausgezeichnetes Reagens benutzt werden kann, Niob und Tantal vom Titan quantitativ zu scheiden.

Man nimmt zweckmäfsig zunächst eine Rohscheidung vor. Hat man im Gange der Analyse aus der Kalilauge-Mannit-Lösung der drei Metallsäuren durch Versetzen mit Schwefelsäure die durch mitgerissenes Titan verunreinigte Niob- und Tantalsäure abgeschieden, so unterwirft man den Niederschlag in der angegebenen Weise einer zweimaligen Behandlung mit Ammonsalicylat. Dabei ist es nicht erforderlich, die Filtrate einzudampfen und zu verglühen, was bei gröfseren Mengen eine lästige Operation ist; es läfst sich das Titan auch durch längeres Kochen mit

Ammoniak bis zur Entfärbung der Lösung vollständig ausfällen. Dieses Titan fügt man der Hauptmenge hinzu, die man aus der Schwefelsäure-Mannit-Lösung durch Kochen mit Ammoniak erhalten hat.

Mit Hilfe dieser kombinierten Methode ist die Scheidung des vierwertigen Titans von den fünfwertigen Metallsäuren eine quantitative.

IV. Über Zirkonoxychlorid.

Das für die Untersuchung über die Trennung von Zirkon und Titan erforderliche Zirkonmaterial wurde durch Reinigen des käuflichen Zirkonnitrats über das Oxychlorid erhalten. Mit Rücksicht auf die zum Teil sich widersprechenden Angaben in der Literatur über dieses Salz und sein Verhalten beim Erhitzen wurden bei dieser Gelegenheit dahingehende Untersuchungen angestellt.

Käufliches Zirkonnitrat, das durch etwas Aluminium verunreinigt war, wurde mit überschüssiger Kalilauge gefällt, das Hydroxyd bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und in einem Überschufs von konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde solange eingedampft, bis ein Tropfen am Glasstabe herausgenommen leicht kristallisierte. Unter ständigem Rühren entstanden während des Erkaltens kleine quadratische Kristallnadeln des Oxychlorids, die an der Saugpumpe abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure, dann mit Äther ausgewaschen und schliefslich zwischen Fliefspapier getrocknet wurden.

Dieses Salz wurde zuerst von HERMANN[1]) näher beschrieben, nachdem es bereits BERZELIUS[2]) durch Auflösen von Zirkonsäurehydraten in Salzsäure erhalten hatte. Über den Kristallwassergehalt herrschte zunächst keine Einigkeit. HERMANN[1]) stellte die Formel $ZrOCl_2 9\,H_2O$ auf, PAYKULL[3]) dagegen $ZrOCl_2 8\,H_2O$. MATS WEIBULL[4]) und letzthin

[1]) B. I. 25, 147. J. f. pr. Chem. 31, 75. 97, 321 u. 330. J. 189. 191 (1866).

[2]) Sv. Vetensk Akad. Handl. P. A. 4, 117 (1824).

[3]) Oefers. Sv. Vetensk Akad. Handl. 22 (1873). J. 263 (1873). 241 (1879).

[4]) Ber. 1394 (1887).

Rosenheim und Frank[1]) haben das Oktohydrat Paykulls bestätigt. Das von mir auf die angegebene Weise erhaltene Salz hatte ebenfalls die Zusammensetzung $ZrOCl_2$ $8\,H_2O$.

Wurde das Salz auf eine andere Weise dargestellt, indem man einen Überschufs der Säure zu einer Lösung von Zirkonhydroxyd in konzentrierter Salzsäure tropfen liefs, so kristalisierte in Übereinstimmung mit den Angaben von Venable und Baskerville[2]) das Salz mit sechs Molekülen Wasser aus, während Paykull[3]) dabei $ZrOCl_2\,2^1/_2\,H_2O$ fand.

Beim Erhitzen des Oktohydrates soll nun nach E. Mellis[4]) das Salz bei 60° C. $3^1/_2$ Moleküle Wasser verlieren und schliefslich nach Hermann[5]) in die Verbindung $ZrCl_4\,2\,ZrO_2$ übergehen. Nach Venable und Baskerville[6]) soll aufserdem ein Oxychlorid mit $3\,H_2O$ beim Erhitzen im Salzsäurestrom bei 100° entstehen. Diese Angaben konnten nicht bestätigt werden.

Zur Untersuchung des Verhaltens des Oxychlorids $ZrOCl_2$ $8\,H_2O$ beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen wurde das Salz im Platinschiffchen in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt, durch welches trockene Luft geleitet wurde, und das durch ein mit *Paraffinum liquidum* gefülltes weiteres Glasrohr führte. Zwecks Einstellung des Gleichgewichtes konnte die Temperatur im Rohr eine Stunde konstant gehalten werden. Es wurde beobachtet, bei welchen Temperaturen jeweilig bei höherem Erhitzen Wasser entwich, und danach die bei den gefundenen Temperaturen entstandenen Produckte analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefafst und stellen die Mittelwerte aus je drei ausgeführten Analysen dar.

---

[1]) Ber. 38, 812 (1905). I. Mitteilungen über Salze des Zirkonoxychlorids.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 19, 12 (1897).

[3]) Paykull l. c.

[4]) Zeitschr. f. Chem. 2. 6, 296 (1870).

[5]) Hermann l. c.

[6]) J. Am. Chem. Soc. 20, 231 (1898).

Tabelle I.

T	% Zr	% Cl	Zr zu Cl	
bis 60°	22,15	28,30	1 : 2	$ZrOCl_2\,8\,H_2O$
60°	36,30	28,38	1 : 2	$ZrOCl_2\,4\,H_2O$
100°	40,79	28,18	1 : 1,765	
120°	50,15	31,76	1 : 1,619	
150°	54,35	25,14	1 : 1,161	
200°	54,31	27,18	1 : 1,279	

Bei 60° entweichen 4 Moleküle Wasser unter Zurücklassung des Salzes $ZrOCl_2\,4\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:
ZrO	42,73 %	42,72 %
Cl_2	28,40 „	28,38 „
$4\,H_2O$	28,87 „	28,92 „
	100,00 %	100,02 %

Demnach treffen die älteren Angaben von MELLIS (l. c.), dafs nur $3^1/_2$ Moleküle Wasser entweichen, nicht zu.

Bei 100°, 120° und 150° entweicht jedesmal Wasser, aber unter gleichzeitiger Mitnahme von Salzsäure. Die entstehenden Produkte sind nicht als chemische Verbindungen mit stöchiometrischen Verhältnissen anzusehen. Oberhalb 150° entweicht kein Wasser mehr, die Kristalle werden trüb und undurchsichtig; das Verhältnis von $Zr : O : Cl$ ist bei 200° gleich 1 : 1,93 : 1,279. Die HERMANNsche Verbindung $2\,ZrO_2ZrCl_4$, bei der das Verhältnis von $Zr : O : Cl = 1 : 1{,}33 : 1{,}33$ ist, konnte bei keiner, auch nicht bei noch höherer Temperatur erhalten werden. Von 100° ab werden die Kristalle nicht mehr von Wasser gelöst, sondern unter Abscheidung basischer Produkte zersetzt.

Das Mitnehmen von Salzsäure durch das entweichende Wasser läfst sich auch nicht durch Überleiten von Salzsäuregas während des Erhitzens vermeiden. Es entstehen dabei nur zwei wohldefinierbare Salze.

Die Versuche wurden wiederum so angestellt, dafs zunächst die Temperaturen festgelegt wurden, bei denen jeweilig beim höheren Erhitzen im Salzsäurestrom Wasser entwich. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurde die

Temperatur eine Stunde lang konstant gehalten, dann liefs man im Salzsäurestrom erkalten und schickte zuletzt trockene Luft durch das Rohr, worauf die entstandenen Produkte sogleich analysiert wurden. Die Mittelwerte aus je drei ausgeführten Analysen sind in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

T	% Zr	% Cl	Zr zu Cl	
bis 60°	22,15	28,30	1 : 2	$ZrOCl_2\,8\,H_2O$
60°	25,83	40,33	1 : 3,99	$ZrOCl_2\,2\,HCl\,5^1/_2\,H_2O$
100°	40,11	36,00	1 : 2,294	
150°	42,43	33,50	1 : 2	$ZrOCl_2\,2\,H_2O$
180°	49,21	36,31	1 : 1,885	
200°	51,77	33,24	1 : 1,641	
305°	60,03	16,19	1 : 0,689	

Beim Erhitzen des Zirkonoxychlorids im Salzsäurestrom schmelzen zunächst die Kristalle in ihrem Kristallwasser, verlieren dann bei 60° $2^1/_2$ Moleküle Wasser und nehmen dafür 2 Moleküle Salzsäure auf, wobei die Lösung zu einer, an der Luft etwas rauchenden, in Wasser leicht löslichen kristallinischen Verbindung erstarrt.

	berechnet:	gefunden:
ZrO	30,54 %	30,40 %
Cl_4	40,56 „	40,33 „
$5^1/_2\,H_2O$	28,34 „	28,62 „

Bei 100° entweicht aus dieser Verbindung Kristallwasser unter Mitnahme von Salzsäure, aber nicht der gesamten aufgenommenen. Das Verhältnis von Zr : Cl war höher als 1 : 2. In keinem Falle entstand das von Venable und Baskerville (l. c.) beschriebene Salz $ZrOCl_2\,3\,H_2O$.

Erst bei 150° verschwindet unter abermaliger Wasserabgabe der letzte Rest der bei 60° aufgenommenen Salzsäure, und es entsteht ein einheitliches Salz. Es enthält zwei Moleküle Kristallwasser und ist in Wasser leicht löslich.

	berechnet:	gefunden:
ZrO	49,93 %	49,93 %
Cl_2	33,20 „	33,50 „
$2\,H_2O$	16,87 „	16,53 „
	100,00 %	99,96 %

Diese letzten zwei Moleküle Kristallwasser entweichen bei 180°, sie nehmen aber gleichzeitig Salzsäure mit, welche das darübergeleitete Salzsäuregas nicht zu ersetzen vermag. Es hinterbleibt ein durch Wasser zersetzbarer, keinen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechender Körper, der beim höheren Erhitzen immer mehr Salzsäure verliert und schliefslich bei 305° zum Teil als $ZrCl_4$ sublimiert. In dem zurückbleibenden Körper verhalten sich $Zr : Cl = 1 : 0{,}689$. Auch beim Erhitzen im Salzsäurestrom konnte somit bei keiner Temperatur die Existenz der Verbindung $Zr_3O_1Cl_4$ festgestellt werden.

Übersicht.

Es existieren:	Es existieren nicht:
$ZrOCl_2\,8\,H_2O$ (Paykull)	$ZrOCl_2\,9\,H_2O$ (Hermann)
$ZrOCl_2\,6\,H_2O$ (Venable & Baskerville)	$ZrOCl_2\,6^1/_2\,H_2O$ (Paykull)
$ZrOCl_2\,2\,HCl\,5^1/_2\,H_2O$ (Lange)	
$ZrOCl_2\,4\,H_2O$ (Lange)	$ZrOCl_2\,4^1/_2\,H_2O$ (Mellis)
	$ZrOCl_2\,3\,H_2O$ (Venable & Baskerville)
$ZrOCl_2\,2\,H_2O$ (Lange)	
	$Zr_3O_1Cl_4$ (Hermann)

Vorstehende Arbeit ist im Anorganisch-Chemischen Institut der Königlichen Technischen Hochschule Charlottenburg auf Anregung dessen Leiters, des Herrn Professor Dr. H. Erdmann ausgeführt worden. Für das Interesse und die Förderung, die er der Arbeit zuteil werden liefs, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Besonders bin ich dem Privatdozenten Herrn Dr. O. Hauser, der mich bei der Ausführung dieser Arbeit stets in liebenswürdiger Weise unterstützte, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

In dankenswertester Weise hat mich auch Herr Dr. von Unruh durch freundliches Entgegenkommen unterstützt.

Lebenslauf.

Am 18. Dezember 1886 wurde ich, Hans Lange, Sohn des verstorbenen Realgymnasial-Direktors Prof. Dr. Julius Lange, zu Berlin geboren. Ich besuchte zunächst das Askanische, später das Königstädtische Gymnasium, welches ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliefs, um mich auf der Königlichen Technischen Hochschule zu Charlottenburg dem Studium der Chemie zu widmen. Ostern 1907 bestand ich daselbst das Verbandsexamen und die Diplom-Vorprüfung. Von Ostern 1908 bis Ostern 1909 war ich an der Königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Das Examen rigorosum bestand ich am 8. Juli 1909.

Meine Lehrer waren:

Dessoir, Erdmann, Haentzschel, Hauser, Hirschwald, van't Hoff, von Knorre, Kurlbaum, Lasson, Liebermann, Miethe, W. Müller, Riehl, Witt.

Allen diesen Herren sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.